

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑲ Numéro de dépôt: 87201160.6

⑤ Int. Cl.⁴: **C07C 19/045**, **C07C 17/156**,
B01J 27/138

⑳ Date de dépôt: 17.06.87

③① Priorité: 27.06.86 FR 8609504

④③ Date de publication de la demande:
03.02.88 Bulletin 88/05⑧④ Etats contractants désignés:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE⑦① Demandeur: **SOLVAY & Cie (Société
Anonyme)**
Rue du Prince Albert, 33
B-1050 Bruxelles(BE)⑦② Inventeur: **Derleth, Helmut**
Grosse Drakenburger Strasse 58
D-3070 Nienburg(DE)
Inventeur: **Walter, Robert**
Hindenburgstrasse 64
D-3012 Langenhagen(DE)
Inventeur: **Weidenbach, Günter**
Lehrter Strasse 52
D-3000 Hannover73(DE)
Inventeur: **Strebbele, Michel**
Rue Sombre 84
B-1150 Bruxelles(BE)

⑤④ Procédé d'oxychloration de l'éthylène et compositions catalytiques pour l'oxychloration.

⑤⑦ L'invention concerne un procédé d'oxychloration d'éthylène au moyen d'une composition catalytique comprenant un support d'alumine imprégné avec du chlorure cuivrique, du chlorure de magnésium et un chlorure de métal alcalin choisi parmi le sodium et le lithium. L'oxychloration ainsi réalisée permet d'obtenir un rendement excellent sans que le réacteur soit corrodé par la composition catalytique mise en oeuvre.

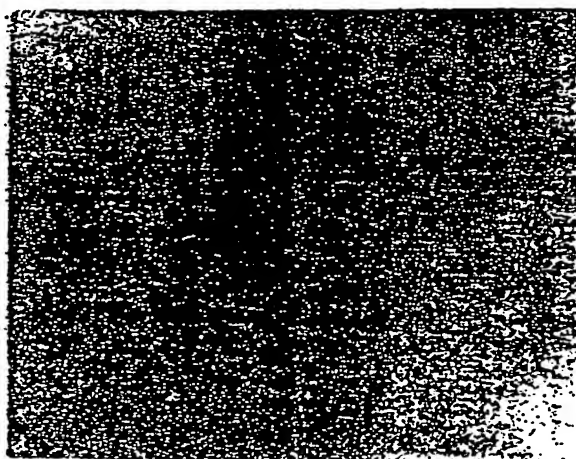
FIG. 1**EP 0 255 156 A1**

Tableau 1 (suite)

ESSAI	1	2	3	4
RENDEMENT :				
1,2-DCEa (% mol)				
C ₂ H ₄ mis en oeuvre	90,5	91,5	91,8	91,8
Conversion de C ₂ H ₄ % mol.	95,5	96	96	95
Formation de :				
C ₂ H ₅ Cl % mol. par rapport au C ₂ H ₄ mis en oeuvre	1,6	0,6	0,5	0,6
Corrosion de l'acier AISI 316 L	faible (fig. 1)	faible (fig. 2)	faible (fig. 3)	forte (fig. 4)

On peut déduire de la comparaison des résultats des différents essais qui :

- lorsque l'on opère en dessous des limites en sodium de la présente invention (essai 1), le rendement en 1,2-dichloréthane est inférieur à celui obtenu avec les compositions catalytiques de l'invention (essais 2 et 3). Par contre, la corrosion de l'acier est faible et acceptable;
- lorsque l'on opère au-dessus des limites en sodium de la présente invention (essai 4), le rendement en 1,2-dichloréthane est excellent et comparable à celui obtenu selon l'invention (essais 2 et 3). Par contre, la corrosion de l'acier est forte et donc inacceptable d'un point de vue industriel;
- lorsque l'on opère dans les limites en sodium de la présente invention (essais 2 et 3), on observe simultanément un excellent rendement en 1,2-dichloréthane et une corrosion faible et acceptable de l'acier.

Exemple 2

225 cm³ d'une composition catalytique, constituée d'une alumine du type gamma, présentant une surface spécifique moyenne de 180 à 190 m²/g, imprégnée avec une solution aqueuse de chlorures de cuivre, de magnésium et de lithium, sont disposés après séchage dans un réacteur en Inconel 600, d'oxychloration de l'éthylène en lit fluide en 1,2-dichloréthane et équipé de plaquettes en alliage inoxydable austénitique de type AISI 316 L.

Dans ce réacteur, les gaz réactifs sont introduits par le bas à travers un filtre métallique fritté. Les produits de réaction sont ensuite détendus jusqu'à la pression atmosphérique par une vanne de régulation de pression du réacteur. Les produits de réaction sont ensuite refroidis dans un piège maintenu à -20°C et les gaz non condensés sont lavés dans un scrubber à eau avant de balayer une ampoule de prélèvement. Le bilan des produits formés est effectué au départ d'analyses chromatographiques des produits liquide et gazeux recueillis et du titrage de l'acidité de la solution aqueuse recueillie au pied du scrubber.

6 essais sont réalisés avec des compositions catalytiques contenant des quantités différentes de lithium telles que reprises au Tableau 2 ci-après. Ce Tableau 2 comprend également les conditions de fonctionnement du réacteur et les résultats obtenus.

Les rendements obtenus dans ces essais de laboratoire sont limités par le temps de séjour restreint de 5 s. La conversion de C₂H₄ est, dès lors, limitée dans tous les essais (les conditions de marche d'un réacteur industriel permettent d'atteindre des temps de séjour nettement plus longs : 10 à 80 s, et le plus souvent de 20 à 50 s afin d'assurer une meilleure conversion de l'éthylène).

Tableau 2

ESSAI	5	6	7	8	9	10
I. Catalyseur						
a) support :						
alumine : type	Y	Y	Y	Y	Y	Y
: surf. spécifique (m ² /g)	190	190	180	180	180	180
b) composition catalytique						
Cu en g/kg	59	60	59,6	58,1	56,5	56,9
Mg en g/kg	16,6	16,1	16,1	16,2	13,6	14,5
Li en g/kg	0,3	1	2,1	4,2	11,2	21,4
Surface spécifique BET m ² /g	117	123	99	94	88	67
II. Conditions opératoires de l'oxychloration						
HCl : lN/h	160	160	160	160	160	160
air : lN/h	260	260	260	260	260	260
C ₂ H ₄ : lN/h	84	84	84	84	84	84
t° : °C *	255	255	255	255	255	255
pression : bars absolus	6	6	6	6	6	6
vitesse de fluidisation (cm/s)	10	10	10	10	10	10
temps de contact : s	5	5	5	5	5	5

* Profil de température stable dans le réacteur : la température du lit fluide ne s'écarte pas de plus de 2°C de la température moyenne.

Tableau 2 (suite)

5	ESSAI	5	6	7	8	9	10
	RENDEMENT :						
10	1,2-DCEa (% mol)						
	C ₂ H ₄ mis en oeuvre	91,5	91,6	91,7	88	83	nd
15	Conversion de C ₂ H ₄ % mol.	97	96,4	95,4	91,2	88	nd
	Formation de :						
20	C ₂ H ₅ Cl % mol. par rapport au C ₂ H ₄ mis en oeuvre	0,7	0,6	1,15	2,25	3,25	-
25	Corrosion de l'acier AISI 316 L	fai- ble fig.5	fai- ble fig.6	fai- ble fig.7	fai- ble fig.8 et 9	- fig. 10 et 11	- fig. 12 et 13
30							

nd : non déterminé.

On peut déduire de la comparaison des résultats des différents essais que lorsque l'on opère au
 35 dessus d'une certaine limite en lithium, le rendement en 1,2-dichloréthane chute vite (essais 8 et 9) bien
 que la corrosion de l'acier soit faible mais devient inacceptable du fait du collage et mottage des grains de
 catalyseur (figure 9). On peut également déduire des résultats des différents essais que lorsque l'on
 dépasse les limites en lithium des catalyseurs selon l'invention, les catalyseurs deviennent inutilisables en
 pratique puisque dans ce cas on obtient une forte tendance au collage et au mottage (fig. 10 et fig. 12), ce
 40 qui rend les mesures de corrosion dans un érosimètre impossibles (fig. 11 et fig. 13).

Revendications

45 1 - Procédé d'oxychloration de l'éthylène en 1,2-dichloréthane caractérisé en ce que la réaction
 d'oxychloration est catalysée par une composition catalytique comprenant un support d'alumine sur lequel
 est déposé du chlorure cuivrique, du chlorure de magnésium et un chlorure d'un métal alcalin choisi parmi
 le chlorure de sodium et le chlorure de lithium.

2 - Procédé d'oxychloration selon la revendication 1 caractérisé en ce que le métal alcalin de la
 50 composition catalytique est le sodium mis en oeuvre dans un rapport atomique par rapport au cuivre
 compris entre 0,01-0,2 : 1.

3 - Procédé d'oxychloration selon la revendication 1 caractérisé en ce que le métal alcalin de la
 composition catalytique mis en oeuvre est le lithium.

4 - Compositions catalytiques pour l'oxychloration d'hydrocarbures comprenant du chlorure cuivrique,
 55 du chlorure de magnésium et du chlorure de sodium dans des rapports atomiques compris entre 1 : 0,1-1,5
 : 0,01-0,2 déposé sur de l'alumine.

5 - Compositions catalytiques pour l'oxychloration d'hydrocarbures comprenant du chlorure cuivrique,
 du chlorure de magnésium et du chlorure de lithium déposé sur l'alumine.

6 - Compositions catalytiques selon la revendication 5 caractérisé en ce que le chlorure cuivrique, le chlorure de magnésium et le chlorure de lithium sont mis en oeuvre dans des rapports atomiques compris entre 1 : 0,1-1,5 : 0,0001-1,5.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

FIG. 1

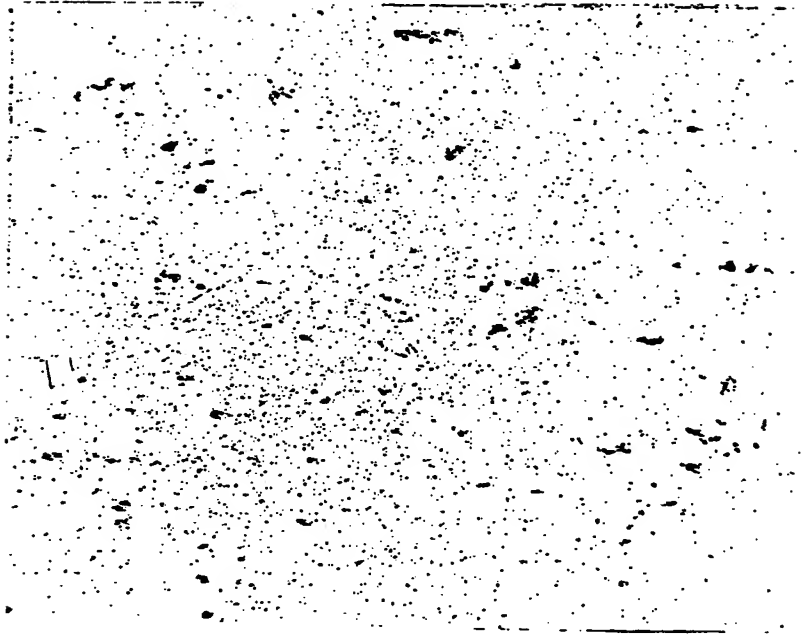


FIG. 2

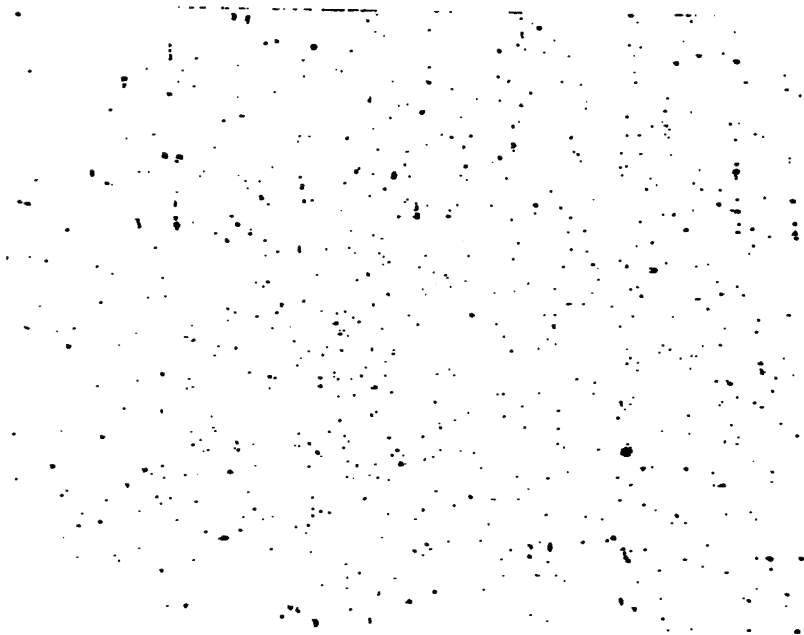


FIG. 3

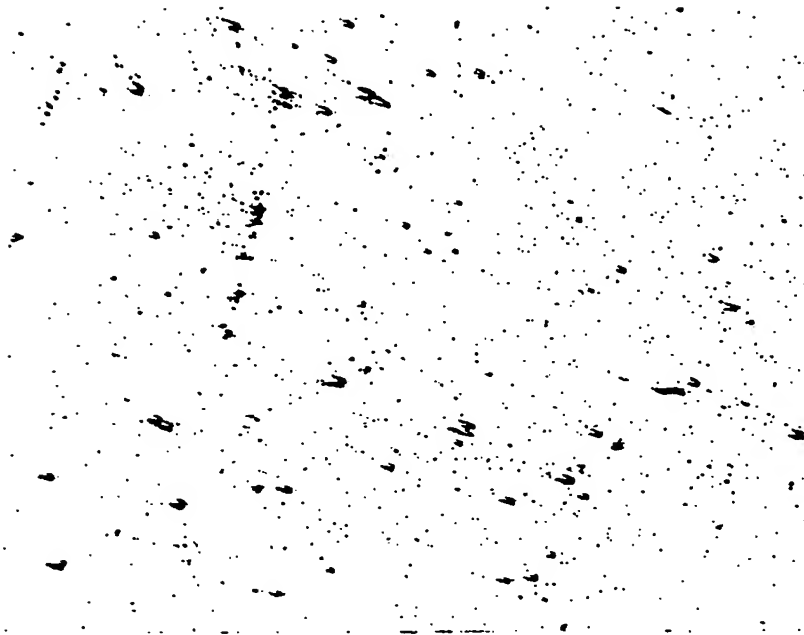


FIG. 4

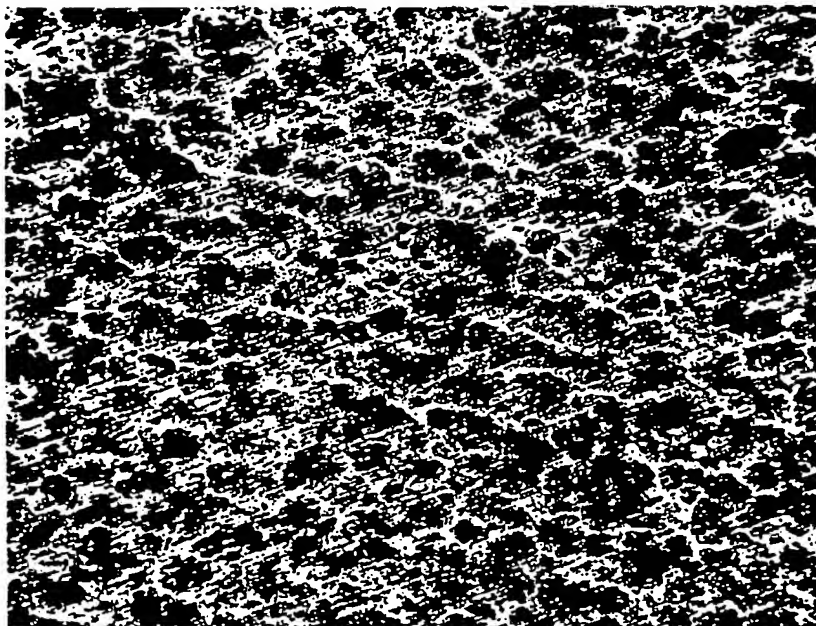


FIG. 5



FIG. 6



FIG. 7

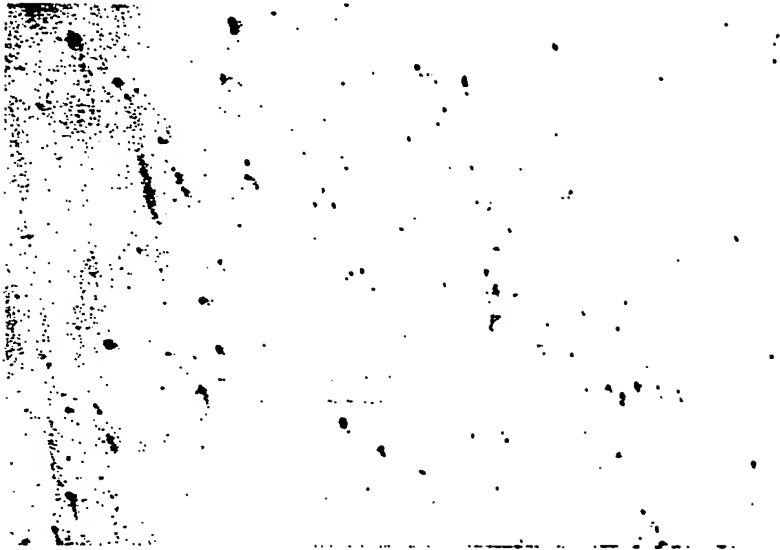


FIG. 8

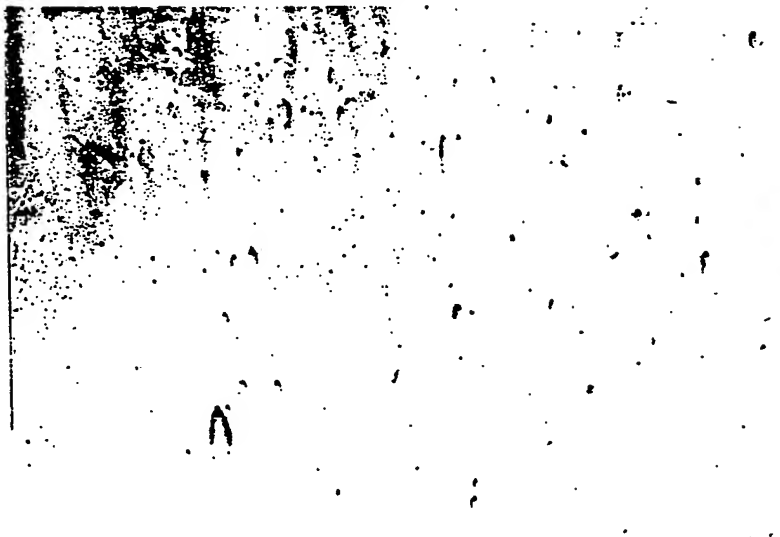


FIG. 9



FIG. 10



FIG. 11



FIG. 12



FIG. 13





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 87 20 1160

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
A, D	GB-A- 969 937 (THE DISTILLERS CO.)		C 07 C 19/045 C 07 C 17/156 B 01 J 27/138
A	FR-A-2 095 351 (ISRAEL MINING INDUSTRIES, INSTITUTE FOR RESEARCH AND DEVELOPMENT)		
A	US-A-3 468 968 (R.W. BAKER et al.)		
A	US-A-4 460 699 (CONVERS et al.)		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)
			C 07 C 19/00 C 07 C 17/00
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 21-09-1987	Examineur VAN GEYT J.J.A.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USP 12)